



(19)

(11) Publication number:

61239013 A

Generated Document.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(21) Application number: 60078996

(51) Intl. Cl.: D01F 6/62 C08G 63/06 C08G 63/68 C08G 69/44 D01F 6/82 D01F 6/84

(22) Application date: 13.04.85

(30) Priority:

(43) Date of application publication: 24.10.86

(84) Designated contracting states:

(71) Applicant: KURARAY CO LTD

(72) Inventor: MATSUMOTO MITSUO

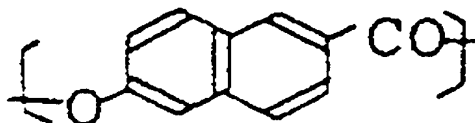
(74) Representative:

(54) PRODUCTION OF HIGH-PERFORMANCE FIBER

(57) Abstract:

PURPOSE: A whole aromatic polymer which forms an optically anisotropic melt phase satisfying specific conditions is melt-extruded into fibers under specific conditions and the fibers are heat treated for a relative short time to give fibers with desired strength with good spinnability.

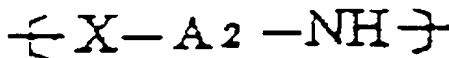
CONSTITUTION: The melt extrusion of a polymer which is composed of recurring units of formulas I to V (X is O, NH; A1WA3 are aromatic residues of straight-line orientation), 20W90mol%, 5W35mol%, 0W35mol%, 0W35mol% and 0W70mol% where the total moles of units of formula III and formula IV equals to the moles of unit of formula II and the total moles of the units of formula I and formula V is 20W90%, has an inherent viscosity of 1.5dl/g or higher, measured with 0.1w/v% solution in pentafluorophenol and satisfied optically anisotropic melt phase where transmission under polarization microscope is in $T_m/T_p \geq 0.15$ (T_m is the polymer transmission under crossing Nicol prisms; T_p is blank transmission under parallel Nicol prisms) is effected at a temperature over 0.1 T_p .



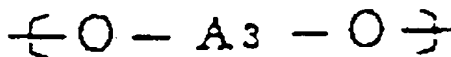
I



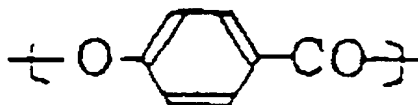
II



III



IV



V

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-239013

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)10月24日

D 01 F 6/62
C 08 G 63/06
63/68
69/44
D 01 F 6/82
6/84

108

6791-4L
6537-4J
6537-4J
7142-4J
6791-4L
6791-4L

審査請求 未請求 発明の数 1 (全12頁)

⑮ 発明の名称 高性能繊維の製造法

⑯ 特 願 昭60-78996

⑰ 出 願 昭60(1985)4月13日

⑱ 発 明 者 松 本 光 郎 倉敷市酒津青山2045番地の1 株式会社クラレ内

⑲ 出 願 人 株 式 会 社 ク ラ レ 倉敷市酒津1621番地

⑳ 代 理 人 弁 理 士 本 多 堅

明 細 書

1. 発明の名称

高性能繊維の製造法

2. 特許請求の範囲

- 1) (A) 本質的に下記のくり返し単位及び組成
(但し、単位Ⅱと単位Ⅳの合計モル量は、
単位Ⅱのモル量と実質的に等しい量で存在
し、かつ、単位Ⅰと単位Ⅴの合計量は20
~90モル多である)を有し、



(式中、XはO又はNHを要せず)



(式中、A₁、A₂及びA₃はそれぞれ同一

または異なる1個以上の芳香環を含む2

価の直線配向性芳香族残基である。)

ペンタフルオロフェノール中、0.1重量/

容量多の濃度、60℃で測定した時に1.5 dl/g

以上の対数粘度を有し、400℃以下の温度で光
学的に異方性の溶液相を形成し、偏光顕微鏡、直
交ニコル下で溶液状態の透過光量が下記の関係式

(1)を満足するポリマーを用い、

$$\frac{T_m}{T_p} \times 100 \geq 15 \quad (1)$$

(式中、T_mはハログゲンランプを光源とする偏光
顕微鏡直交ニコル下で、厚さ10~30μmのポリ
マーを透過する光の量を、中心波長530nm、
半値幅15nmのフィルターを通して測定した時
の250~400℃の温度領域で最大値を示す透過
光の量であり、またT_pは、偏光顕微鏡のアナラ
イザが平行ニコルの状態で、かつ試料が測定領
域に存在しないこと以外は、上記のT_mの測定と
同一の方法により測定した時の透過光の量を表
わす)

(B) 該ポリマーの偏光顕微鏡直交ニコル下の透過
光量が下記の関係式(2)を満足する温度で溶液紡糸
することによつて紡糸繊維を形成し、

$$\frac{T_s}{T_p} \times 100 \geq 10 \quad (2)$$

(式中、 T_s は、式(1)の T_m の測定と同じ方法により、ポリマーの偏光透過光量を測定した時の紡糸温度における透過光量を表わし、 T_p は式(1)の T_p と同じである)

(C) 次に得られた紡糸繊維を該繊維に実質的に緊張をかけない状態でかつ繊維間で重合が生じない温度で、熱処理を施すことによつて、破断強度を15g/デニール以上にまで上昇させる

ことを特徴とする高性能繊維の製造方法。

2) 繊維の熱処理時間が2時間よりも少ない時間である特許請求の範囲第1項記載の高性能繊維の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は特定の条件を満たす光学的に異方性の溶融相を形成する全芳香族ポリマーを特定の紡糸条件下で溶融紡糸し、次いで得られた繊維を一定条

リマーの分解温度以下では融解しないことが多くまた、たとえ融解しても溶融粘度が極めて高く、溶融状態での成形性が著しく悪化し、該ポリマーより通常の溶融紡糸により、繊維を得ることは困難となる。また該全芳香族ポリマーは一般に溶媒に対する溶解度が著しく低く通常の溶融紡糸により繊維を得ることも困難であつた。

このような観点から、紡糸の容易な全芳香族ポリマーあるいは全芳香族ポリマーの有利な紡糸方法の開発が望まれてきた。この目的に合致する有力な方法として、光学的に異方性の液相、すなわち液晶と呼ばれる相を形成する全芳香族ポリマーの利用が提案されている。光学的に異方性の溶液相あるいは溶融相を形成する全芳香族ポリマーでは、その剛直な構造から予想される値に比べて、溶液粘度あるいは溶融粘度が著しく低下し、溶液紡糸あるいは溶融紡糸が容易となる。また、液晶状態においては、分子は高度に配列している。該溶液相あるいは溶融相より紡糸(液晶紡糸と呼ばれている)することによつて得られる繊維は、紡

糸下で熱処理を施すことから成る15g/デニール以上の強力を有する高性能繊維の製造方法に関するものである。

〔従来の技術〕

近年、ロープ、重布、タイヤコード等の一般工業用繊維として、あるいは先進複合材料の補強用繊維として、破断強度、弾性率等の力学的性能ならびに耐熱性等の熱的性能のすぐれた高性能繊維に対する産業界の要求が強まっている。

このような要求を満たす繊維を製造するための一つの有力な原料ポリマーとして、芳香族骨格をエステル基あるいはアミド基等で結合した全芳香族ポリマーがある。かかる剛直な構造を有する全芳香族ポリマーから得られる繊維は、従来の脂肪族鎖を含むポリエチレンテレフタレートやナイロン6,6等から得られる繊維に比べて力学的性能や熱的性能が著しく向上することが期待される。しかしながら、主鎖が芳香環のみからなる通常のポリマーでは、当然のことながら、分子間凝集力が増大することから融点が著しく高くなり、そのポ

シタままの状態でも既に高度に配向し、すぐれた力学的性能を有する。従つてこの液晶紡糸は、近年、特に注目を集めていることは周知の通りである。

上記の特徴を有する繊維として、全芳香族ポリアミドであるポリ-p-フェニレンテレフタルアミドより得られる繊維が、"ケブラー(Kevlar®)"なる商標名で既に工業的に製造されるに至つている。ポリ-p-フェニレンテレフタルアミドは濃硫酸溶液中、特定の濃度範囲内で、前述した光学的に異方性の溶液相、即ちリオトロピック液晶を形成し、該溶液より紡糸して得られる繊維は極めて高い強度と弾性率を有する。

一方、前述した光学的に異方性の溶融相、即ちサーモトロピック液晶を形成するポリマーとして、ある種のポリエステル類およびポリアゾメチン類も知られており、特に多くの構造のサーモトロピック液晶ポリエステル類が提案されている。これらのポリマーは、溶融状態において液晶を形成することから、溶融粘度が低く、溶融重合、溶

融紡糸が可能となることから、近年特に注目を集めている。

これらのサーモトロピック液晶ポリエステルより溶融紡糸することによつて得られる繊維に対して、一定条件のもとで、熱処理を施すことによつて、強度を更に増大させる方法も報告されている(特公昭55-20008号公報)。

かかるサーモトロピック液晶ポリエステルの代表例としては、主として、2価フェノール誘導体と、芳香族ジカルボン酸誘導体よりなるもの(特公昭55-482号、特開昭53-65421号、特開昭55-500173号など)、主として、4-ヒドロキシ安息香酸あるいは6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸等の芳香族ヒドロキシ酸誘導体よりなるもの(特開昭54-77691、特開昭55-144024、特開昭57-172921など)などを挙げることができる。

前述した如く、サーモトロピック液晶ポリエステルは、リオトロピック液晶ポリマーに較べて工業的により有利な溶融重合、溶融成形が可能であ

脂防族鎖を共重合した場合には生成したポリマーの力学的物性や熱的物性が劣ることが知られている。

サーモトロピック液晶ポリエステルより、高性能繊維を製造しようとする場合のもう一つの重大な問題点は、繊維の高強度化に必要とされる熱処理時間が著しく長いことである。すなわち、紡糸して得られる繊維を熱処理して、高性能繊維として十分な強度、例えば15g/デニール以上、を達成するために必要とされる熱処理の時間が、既に公開されている特許の実施例によれば、数時間から数十時間もの長時間を必要とすることが多い。このことは、繊維の生産性等を考慮した場合には極めて不利である。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者は、融点が高く、紡糸性が良好で、かつ、比較的短時間の熱処理によつて、十分な強度を有する繊維の製造方法について鋭意検討を加えた結果、本発明を完成するに至つた。本発明に従えば、

り、多くの構造のポリマーが提案されているにもかかわらず、現在のところ、工業的に製造されるに至っているものはない。

〔発明が解決しようとする問題点〕

完全に芳香族環よりなるポリエステルは、一般に融点が高くて高い。そこで、液晶形成能を損わず、かつ融点(より正確には固体から液晶状態への転移点)を低下させる試みがなされている。代表的な方法としては1)環に特定の、例えば、メチル基、フェニル基、クロル基のような置換基を導入する方法、2)イソフタル酸の如き、直線配向性でない化合物を共重合し、骨格構造を乱す方法、3)脂防族のような柔軟性基を導入する方法などがある。しかしながら、これらの方法には解決すべき問題点も多く残されている。すなわち、1)の置換基を導入する方法では、高温時での強度保持率が充分ではなく(特開昭53-65421号公報参照)、2)のイソフタル酸のような非直線配向性の化合物を共重合した場合には、生成したポリマーの力学的物性が必ずしも充分ではなく、また3)の

(A) 本質的に下記のようにくり返し単位及び組成(但し、単位Ⅱと単位Ⅳの合計モル量は、単位Ⅱのモル量と実質的に等しい量で存在し、かつ、単位Ⅰと単位Ⅴの合計量は20~90モル%である。)を有し、



(式中、XはO又はNHを表わす)



(式中、A₁、A₂及びA₃はそれぞれ同一または異なる1個以上の芳香環を含む2価の直線配向性芳香族残基である。)

ペンタフルオロフェノール中、0.1重量/容積%の濃度、60℃で測定した時に1.5 dl/g以上の対数粘度を有し、400℃以下の温度で光学的に異方性の熔融相を形成し、偏光顕微鏡、直交ニコル下で、熔融状態の透過光量が下記の関係式(1)を満足するポリマーを用い、

$$\frac{T_m}{T_p} \times 100 \geq 15 \quad (1)$$

(式中 T_m はハロゲンランプを光源とする偏光顕微鏡直交ニコル下で、厚さ $10 \sim 30 \mu\text{m}$ のポリマーを透過する光の量を、中心波長 530 nm 、半値幅 15 nm のフィルターを通して測定した時の $250 \sim 400^\circ\text{C}$ の温度領域で最大値を示す透過光の量であり、また T_p は、偏光顕微鏡のアナライザが平行ニコルの状態で、かつ試料が測定領域に存在しないこと以外は、上記の T_m の測定と同一の方法により測定した時の透過光の量を表わす)

(B) 該ポリマーの偏光顕微鏡直交ニコル下の透過光量が下記の関係式(2)を満足する温度で熔融紡糸することによつて紡糸繊維を形成し、

$$\frac{T_s}{T_p} \times 100 \geq 10 \quad (2)$$

(T_s は、式(1)の T_m の測定と同じ方法により、ポリマーの偏光透過光量を測定した時の紡糸温度における透過光量を表わし、 T_p は、式(1)の T_p

ポリマーの熔融状態における偏光透過光量が一定値以上であるポリマーより特定の条件下で熔融紡糸することにより得られる繊維を用いてはじめて、従来一般に高強力繊維を得るために必要とされていた熱処理時間に較べて、著しく短縮された熱処理時間によつても 15 g/デニール 以上の強度を有する高強力繊維が得られるのである。

単位Ⅰは、6-オキシ-2-ナフトイル部分と呼ぶことができ、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸誘導体より提供される。該誘導体としては、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸の酢酸エステル、プロピオン酸エステル等の低級アルキルエステル、もしくはフェニルエステルが用いられる。単位Ⅰは、ポリマー中、約 $20 \sim 90$ モル%の範囲内の量で存在する。単位Ⅱは、対称芳香族ジカルボン酸残基であり、 A_1 は1個以上の芳香環を含む2個の直線配向性芳香族残基である。直線配向性とは、2個の結合手が芳香環に対して互いに対称位に存在していることを意味する。 A_1 の代表例としては、1,4-フェニレン基、2,6-ナフタレン基、およ

と同じである)

(C) 次いで得られた紡糸繊維を該繊維に実質的に緊張をかけない状態で、かつ繊維間で癒着が生じない温度で、熱処理を施すことによつて、破断強度を 15 g/デニール 以上にまで上昇させることを特徴とする高性能繊維の製造方法が提供される。

本発明は、従来提案されていたように、共重合成分の種類および組成比を規定しただけでは、必ずしも融点が低く、十分な紡糸性を有するポリマーを製造することは困難であり、また、かかるポリマーからは比較的短時間の熱処理によつて、すぐれた力学的性能を有する繊維を得ることは困難であるとの知見に基づくものである。

本発明においては、使用するポリマーの各重合組成の種類および使用量を限定するだけでなく、特定条件のもとで測定した時に該ポリマーの対数粘度が 1.5 dl/g 以上であり、 400°C 以下の温度で光学的に異方性の熔融相を形成し、かつ、後述する方法により、偏光顕微鏡により測定した該

び4,4'-ジフェニル基などがあるが、好ましくは1,4-フェニレン基である。単位Ⅱはポリマー中約 $5 \sim 35$ モル%の範囲内の量で存在する。単位Ⅲはポリマー中にアミド結合を形成する基であり、 A_2 は単位Ⅱの A_1 と同一の定義であり、 A_1 と同一の基が例示され好ましくは1,4-フェニレン基である。単位Ⅲの存在は必ずしも必須ではないが、単位Ⅲが存在することによつて得られる繊維の接着力、耐疲労性等が存在しない場合に較べて改良されるので好ましい。単位Ⅳはポリマー中 35 モル%以下の量で存在する。単位Ⅴが提供される好ましい具体例としては、p-アミノフェノール誘導体、例えばp-アセトキシアセトアニリドまたはp-フェニレンジアミン誘導体、例えば、N,N'-1,4-フェニレンビスアセトアミドを挙げることができる。単位Ⅵは芳香族対称ジオキシ残基であり、 A_3 は単位Ⅱ中の A_1 と同一の定義であり、 A_1 と同一の基が例示され、好ましくは1,4-フェニレン基である。単位Ⅶを与える好ましい具体例はハイドロキノンジアセテートである。単位Ⅶの存

在は必ずしも必須ではないが、存在する場合には約35モル%の範囲内の量で使用する。また、単位Ⅱと単位Ⅳの合計量は、約5～35モル%の範囲内の量で存在する必要がある。更に、単位Ⅱと単位Ⅳの合計モル量は、単位Ⅱのモル量と実質的に等しい量で存在⁽¹⁾必要がある。本発明においては上記の単位Ⅰ、単位Ⅱ、および単位Ⅲもしくは単位Ⅳに加えて、単位Ⅴを存在させることもできる。単位Ⅴは、4-オキシベンゾイル部分と呼ぶことができ、4-ヒドロキシ安息香酸誘導体、例えば酢酸エステル、プロピオン酸エステル等の低級アルキルエステルなどから提供される。4-ヒドロキシ安息香酸誘導体は6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸誘導体に較べて安価であることから、単位Ⅰの一部を単位Ⅴで代替することによつて生成したポリマーの価格を低くすることができる。単位Ⅴが存在する場合には約70モル%以下、好ましくは約40モル%の範囲内の量で存在し単位Ⅰと単位Ⅴの合計量は20～90モル%の範囲内の量とする。

範囲で、大気圧下の窒素、アルゴン等の不活性ガスの流動下、若しくは、減圧下において実施される。重合の進行に伴つて出発ヒドロキシ化合物およびアミノ化合物のエステル化およびアミド化誘導体の種類に応じて、例えば酢酸エステルを用いた場合には酢酸が留出してくるので、この留出量および重合体の粘性に応じて、反応温度を段階的に上昇させ、また減圧度を調整する。重合時間は通常1～10時間の範囲である。

本発明に用いられるポリマーは、ペンタフルオロフェノール中、0.1重量/容量%の濃度、60℃で測定した時に、1.5 dl/g以上の対数粘度を示すことが必要である。なお、対数粘度(η_{inh})は次式により求められる。

$$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_{rel}}{C}$$

ここで、Cは、ポリマー溶液の濃度(重量/容量%)であり、 η_{rel} は相対粘度であり、毛细管粘度計中のポリマー溶液と溶媒の流下時間の比より求められる。

上述した単位ⅠからⅤの各芳香環において、芳香環に結合している水素原子の少なくとも一部は、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、ハロゲン、あるいはフェニル基で置換されていてもよい。しかしながら、通常の場合には、環の置換基は存在しない方が生成したポリマーの結晶性が高く、また物性もすぐれているので望ましい。

本発明に用いられるポリマーの重合は、通常溶液重合により行なわれる。重合に際しては、総単量体重量の約0.001～1重量%、好ましくは約0.005～0.5重量%の範囲内の量で公知のエステル交換触媒を用いると、重合速度の点で好ましい結果が得られる。エステル交換触媒の具体例としては、カルボン酸のアルカリ又はアルカリ土類金属塩、アルキルスズオキシド、ジアリールスズオキシド、アルキルスズ酸、二酸化チタン、アルコキシチタンシリケート、チタンアルコキシド、BF₃などのルイス酸、ハロゲン化水素などを挙げることができる。溶液重合は通常は200～400℃の温度

本発明において用いられるポリマーは、上記単位Ⅰから単位Ⅴの特定量よりなり、前記した対数粘度を有するだけでなく、以下に詳述する方法で偏光顕微鏡直交ニコル下で該ポリマーの偏光透過光量を測定した時に、前記式(1)を満足する透過光量を示すことが必須である。

透過光量の測定は、その装置の概略を第1図に示しているが偏光顕微鏡1に、通常の顕微鏡用写真撮影装置2および光電子増倍管3を設置し、透過光を光電子増倍管により電流に変換して検出することにより行いえる。本測定は光電子増倍管を備えた任意の顕微鏡装置により行うことができ、例えば、日本光学株式会社製顕微鏡装置P1を用いることができる。偏光顕微鏡の光源としてはハロゲンランプを用い、透過光を中心波長530nm、半値幅15nmのフィルターを通して、光電子増倍管に導くこととする。測定すべきポリマーの領域としては、任意の大きさの領域が測定できるが、後述するように、溶液状態、特に350℃以上の高温においては、ポリマーの種類によつて

は、光の透過の面で一部不均一な部分も出現するので、できるだけ狭い範囲の測光領域を選択することが望ましく、直径0.1～0.5mm、好ましくは直径0.2mmの円形領域がよい。この測光領域の選定は、光学系に適當な測光絞りを設置することにより行ないえる。例えば、10倍の倍率の対物レンズを用い、直径2mmの円形の測光絞りをを用いれば、ポリマー上で直径0.2mmの円形の領域を透過する光の量を測定することができる。ポリマーの溶融は系内を不活性ガスで置換可能な任意の顕微鏡用加熱装置を用いることにより行ないえる。測定に際しては、ポリマーの厚さ50μm程度の微小片をカバーガラスにはさみ、加熱装置に入れ、回転ステージ上に設置し加熱装置内を不活性ガス、例えば窒素ガスで充分置換する。次いで、偏光顕微鏡のアナライザーを平行ニコルの状態に試料に焦点を合わせ、光電子増倍管への光路を閉じて、測光装置の暗電流補正(0点調整)を行う。次いで、測光領域に試料が存在しないように加熱装置を移動させ、光電子増倍管に透過光を導入し、

測光値を一定の測光値、通常の場合には100となるように光電子増倍管の印加電流を調整する。次いで、測光領域に試料が存在するように再び移動し、アナライザーを直交ニコルの状態にし、加熱装置の昇温を開始して、試料を加熱する。任意の昇温速度で加熱することができるが、250℃までは50℃/分程度の速度で急速に昇温してもよいが、250℃以降は、5℃/分程度の遅い速度で昇温することが試料と加熱装置の温度差が小となり好ましい。固体から液晶への転移温度以上で試料は光を透過しだすので、透過光量を記録する。通常のX-Y記録計を用いれば、各温度における透過光量を容易に記録できる。測定中偏光顕微鏡の回転ステージを任意に回転させ、透過光量が最大値となる位置で測光を続ける。温度の上昇と共に、場合により試料の一部が分解したり、あるいは、試料中に気泡が入り、測光位置によつては透過光量が減少することがあるが、その場合には、適当に測光位置を移動させて測光を続ける。かかる方法により400℃まで測光を続ける。測

定終了後、試料を冷却したのち試料を含んだ状態、カバーガラスの厚さを測定し、試料を含まない状態でのカバーガラスの厚さとの差より、測定状態での試料の厚さが求められる。このようにして求めた試料の厚さが10～30μmの範囲となることが必要であるが前述したように固体状態の試料の厚さが50μm程度のものを用いれば、溶融後の試料の厚さを10～30μmにすることは容易である。なお、本発明者の検討によると試料の厚さと透過光量の間には、よく知られているように、ランベルト(Lambert)の法則が成り立つが、本発明に用いられるポリマーを上記に規定した方法により溶融状態における偏光透過度を測定した場合には、吸光係数が非常に小さいため、10～30μmの厚さの範囲内であれば、透過光量は、試料の厚さにはほとんど影響を受けないことが判明した。

本発明においては、上記の方法により測定したときに、平行ニコル下、試料不存在下での透過光量をTp、直交ニコル下、溶融状態の試料の透過光

量の最大値をTmとした時に、下記の式(1)

$$\frac{T_m}{T_p} \times 100 \geq 15 \quad (1)$$

好ましくは、下記の式(2)

$$\frac{T_m}{T_p} \times 100 \geq 20 \quad (2)$$

を満足するポリマーを用いる必要がある。更に、本発明においては、上記の関係を満足するポリマーを用い、前記の方法により得られた温度と透過光量の関係より、紡糸温度を設定し、紡糸温度における偏光透過光量をTsとした時に、下記の式(2)

$$\frac{T_s}{T_p} \times 100 \geq 10 \quad (2)$$

を満足する紡糸温度で溶融紡糸を行う必要がある。式(1)を満足するポリマーを、式(2)を満足する条件で紡糸することによりはじめて、比較的短時間の熱処理によつても充分な力学的性能を有する繊維が得られる。

以上のようにして得られた繊維は、次いで、繊維状で熱処理を行な^う15g/デニール以上の強度

を有する繊維となる。本熱処理は、大気圧下の窒素、アルゴン等の不活性ガス流通下もしくは減圧下で、該繊維に実質的に緊張をかけない状態で、該繊維間で癒着が生じない温度以下の温度で行なわれる。本発明の方法に従えば、15 g/デニール以上の強度にするために必要な熱処理時間は2時間よりも少ない時間で充分である。熱処理は、一定温度下、もしくは比較的低温から漸次温度を上昇させて行うこともできる。繊維間で癒着が生じない限り、できるだけ高温で熱処理を行うことが好ましい。熱処理の進行に従って、繊維の重合度は増加し、しばしば対数粘度を測定するための溶媒であるペンタフルオロフェノールに溶解しなくなるようになる。また、熱処理により、繊維のX線回折より求めた結晶化度も、幾分上昇し、また繊維の熱変形温度も上昇する。

$T_m/T_p \times 100$ の値(以下単に最大透過光量値という)が15よりも小さいポリマーは、通常の場合には、溶融粘度が高く、溶融紡糸が困難である。また、たとえ溶融粘度が通常の溶融紡糸に適

した範囲内にあつても、紡糸時に糸切れが頻発する。更に、このようにして得られた繊維は、高性能繊維として満足しうる強度、例えば、15 g/デニール以上を達成させるためには、長時間熱処理を施す必要がある。最大透過光量値がたとえ15以上であつても、前記に規定した方法により測定した対数粘度が1.5 dl/g未満のポリマーの場合には、紡糸時に糸切れが頻発に生じ、得られた繊維の力学的性能は低く、熱処理によつても十分な強度には上昇しない。使用するポリマーの^{対数粘度に}臨界的な上限値はないが、対数粘度が大になるに従って、通常の場合には、該最大透過光量値は低下し、該値が15以上のポリマーを得ることは難しくなる。従つて、使用するポリマーの対数粘度は通常8 dl/g以下、好ましくは6 dl/g以下、更に好ましくは4 dl/g以下がよい。

最大透過光量値が10以下の温度領域では、たとえ、(2)式の関係を満足するポリマーであつても、紡糸性が悪く、均一な繊維を得ることが困難となる。また、このような温度領域で紡糸すること

によつて得られた繊維は、力学的性能が劣り、また熱処理により一定の強度、例えば15 g/デニール以上、を達成することは困難であるか、あるいはたとえ達成できても非常に長時間を有する。このように、比較的短時間の熱処理によつて、15 g/デニール以上の高い強度を有する繊維を製造することは、本発明に規定したポリマーを、本発明に規定した条件で紡糸することによつて得られる繊維を用いてはじめて可能であり、このことは本発明の著しい利点である。本発明者の検討によると、各温度での偏光透過光量をTとすると $T/T_p \times 100$ で表わされる値(以下単に透過光量値という)は、液晶状態における分子の配向の秩序度に強く関連する値であり、この値が大な程液晶状態において分子はより高度に配向しているものと思われる。最大透過光量値或は透過光量値は、ポリマーを構成する組成に依存するだけでなく、対数粘度(重合度)、重合方法(温度、圧力、撹拌方法)等にも依存する値である。

特開昭57-172921号公報には、約10~90

モル分の6-オキシ-2-ナフトエ酸残基、約5~45モル分のジカルボキシ化合物残基、約5~45モル分の芳香族オキシアミノ化合物残基もしくはジアミノ化合物残基および約0~45モル分の芳香族ジオキシ化合物残基からなるポリエステルアミドが開示されている。また、特開昭56-10526号公報には、約10~90モル分の6-オキシ-2-ナフトエ酸残基、約5~45モル分の芳香族ジオキシ化合物残基および約5~45モル分の芳香族ジカルボキシ化合物残基よりなるポリエステルが開示されている。また、特開昭55-144024号公報には、約20~40モル分の6-オキシ-2-ナフトエ酸残基、約10~50モル分の4-オキシ安息香酸残基、約5~30モル分の芳香族ジオキシ化合物残基および約5~30モル分の芳香族ジカルボン酸残基よりなるポリエステルが開示されている。

これらの公開公報に記載のポリエステルまたはポリエステルアミドの組成は本発明で用いられるポリマーのそれと類似している。しかるに該従来

のポリマーより紡糸された繊維は熱処理に必要とされる時間が長時間である。さらに後述する本発明者の追試実験の結果より顕微されるが、最大透過光量値が15以上のポリマーを透過光量値が10以上となる温度領域で紡糸することについては何ら触れられていない。また、本発明者が明らかにした方法に従えば紡糸性能が優れているのみならず単時間の熱処理時間においても十分に高められた性能を有する繊維が得られる、という概念については何ら示唆していない。

本発明により得られた繊維は、ローブ、重布、タイヤコード等の高性能工業用繊維として、あるいは、各種先進複合材料の補強用繊維として有利に用いられる。

以下余白

mmの酢酸が留出した。次いで、同温度で系内を減圧にし、まず16mmHgの圧力下で10分保った。次いで、減圧度を0.3~0.4mmHgに変えたと同時に昇温をはじめ、昇温開始後10分でバス温を340℃にした。同温度および同圧力下で17分保ったのち攪拌を停止し、乾燥窒素を導入し、常圧にもどし、窒素雰囲気下で冷却しながら、ポリマーをフラスコ壁より分離させた。冷却後、ポリマーに異物が入らないようにポリマーを取り出し微小に切断したのち、ソックスレー抽出器中でアセトン-ヘキサン(容量比1:1)混合溶液で8時間抽出を行なったのち、130℃で12時間真空乾燥した。このようにして得られたポリマーは、ペンタフルオロフェノール中、0.1重量/容量%の濃度、60℃で測定したときに2832dl/gの対数粘度を示した。

次に、本ポリマーの熔融状態での偏光透過度を第1図に示した装置を用い以下の方法により測定した。偏光顕微鏡として、日本光学工業株式会社製LABOPHOT-POLを用い、光源として、ハロゲ

〔実施例〕

以下に実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

実施例1

攪拌装置、ガス入口、蒸留ヘッドおよび凝縮器を備えた内容300mlの三口フラスコに、6-アセトキシ-2-ナフトエ酸46.0g(0.20モル)、テレフタル酸9.3375g(0.05625モル)、4-アセトキシアセトアニリド108.563g(0.05625モル)、および酢酸ナトリウム0.015gを仕込んだ。次いで、フラスコを真空ポンプにより排気し、3回窒素で置換したのち、3l/時の速度で乾燥した窒素を流しながら、250℃に保ったバス中に浸し、フラスコ内容物が融解したのち攪拌を開始し、同温度に50分間保った。この間10.7mlの酢酸が留出した。次いで、10分間でバス温を280℃まで上昇させ、同温度で45分間保った。この時までには14.2mlの酢酸が留出した。次いで、20分間かけてバス温を320℃まで上昇させ、同温度に35分保った。この時までには合計15.7

ンランプ(6V-20W、PHILIPS社製)を用いた。偏光顕微鏡に写真撮影装置(日本光学工業株式会社製AFX-II)を設置し、更に日本光学株式会社製顕微鏡光装置P-1を設置した。本顕光装置は、浜松ホトニクス社製光電子増倍管R-374により、顕微鏡透過光を電流に変換し、透過光量を測定するようにしたものである。本顕光装置に中心波長530nm、半値幅15nmのフィルターを設置した。加熱装置としてLinkam社製ホットステージTH-600型を用いた。なお、本装置は系内を不活性ガスで置換できるようになっている。

偏光顕微鏡の対物レンズを10倍、写真撮影装置内の投影レンズとして5倍の倍率を有するレンズを用い、直径2mmの顕光絞りを用いた。このようにしてポリマー上の直径 ϕ mmの領域を透過する光の量を測定できるようにした。X-Y記録計のX軸に加熱装置の温度、Y軸に顕光装置の測光値が記録できるようにした。

まず、ポリマーの50μmの小片を顕微鏡用カバーガラスの間にはさみ、加熱装置内に設置した。

次いで、加熱装置内を充分窒素ガスで置換した。偏光顕微鏡のアナライザを平行ニコルの状態にし、試料に焦点を合わせた。次に、光電子増倍管への光路を閉じて、測光装置の暗電流補正(0点調整)を行つた。再び光電子増倍管の光路を開け、加熱装置を少し移動させることにより試料を移動させ、測光領域に試料が存在しないことを確認したのち、測光装置の印加電流および偏光顕微鏡の光源光度を調整することによつて、測光装置の測光値を100となるようにした。次いで、再び測光位置に試料を移動させたのち偏光顕微鏡のアナライザを直交ニコルの状態にし、加熱装置内に少量の窒素ガスを流通させたまま、まず50℃/分の速度で250℃まで昇温した。加熱装置内の温度が250℃に到達したのち昇温速度を5℃/分に低下させ更に昇温を続けた。280℃までの温度では視野はほとんど真黒であり、測光値は約1であつたが、280℃以上で急激に測光値は増大した。偏光顕微鏡の回転ステージを回転させ、最も測光値が大となる位置を求めて、該位置で測光を続け

た。なお測光中写真撮影装置のファインダーより測光位を観察し、測光位に気泡と思われる異物(黒色の点)が入らないように適宜測光位置を移動させた。このようにして400℃まで、測光を続けた。測定後、試料をはさんだカバーガラスの厚さを測定し、試料を含まない状態での厚さと比較することにより、試料の厚さは15μmであることがわかつた。温度と透過光量の関係を第2図に示した。第2図からわかるように本ポリマーの最大透過光量値($T_m/T_p \times 100$)は38である。次いで、このポリマーを315℃(透過光量値=38)の温度で熔融紡糸することによつて単一フィラメントを得た。紡糸に際しては、直径0.2mm、長さ1mmの単一ノズルを有する紡糸口金を用い、0.38g/分の押出速度で繊維を室温の大気中に押し出し、640m/分の速度で巻き取つた。紡糸中、糸切れはほとんど発生せず、均一な繊維が得られた。なお、紡糸装置内でポリマーを熔融したのち、ポリマーの脱気を充分に行ない、熔融ポリマー中に空気が混入することは避けるように極力注意し

た。得られた繊維は4.1デニールの太さであり、インストロン万能試験機により室温における強伸度を測定したところ次の通りであつた。

破断強度	9.4 g/デニール
破断伸度	1.3 %
初期弾性率	540 g/デニール

この繊維を乾燥窒素流通下、まず280℃で30分、次いで290℃で1.25時間弛緩状態で熱処理を施したところ、次の物性値を示すようになった。

破断強度	23.2 g/デニール
破断伸度	5.8 %
初期弾性率	531 g/デニール

熱処理中、繊維間のゆ着は全く生じていなかった。また、熱処理前後で繊維は全く変らなかつた。

実施例2

実施例1において、6-アセトキシ-2-ナフトエ酸4.60g(0.020モル)、テレフタル酸7.1148g(0.04286モル)、4-アセトキシアセトアニリド8.2720g(0.04286モル)および

酢酸ナトリウム0.015gを使用したこと以外は実施例1と同様にして、重合反応を行なつた。得られたポリマーの対数粘度は2.696 dl/gであつた。実施例1と同様にして測定した偏光透過度の結果を第3図に示した。このポリマーの最大透過光量値は28であることがわかる。このポリマーを紡糸温度320℃で実施例1と同様にして紡糸したところ530m/分の速度で糸切れが発生することなく巻き取ることができた。なお、紡糸温度における透過光量値は19であつた。得られた繊維を1mmH₂Oの減圧度、まず265℃で15分間、次いで290℃で1.5時間熱処理を施した。熱処理前後の繊維の強伸度は次の通りであつた。

	熱処理前	熱処理後
繊維度(デニール)	4.9	4.9
破断強度(g/デニール)	8.8	22.4
破断伸度(%)	1.2	5.6
初期弾性率(g/デニール)	520	518

実施例3~6

実施例1と同様にして、第1表に記した組成の

第 1 表

	組成およびモル比	対数粘度 ($d\delta/\eta$)
実施例3	HNA/TPA/APO/HQ=55/22.5/17.5/5	2.732
実施例4	HNA/TPA/PDA/HQ=60/20/5/15	2.324
実施例5	HNA/HBA/TPA/APO=50/10/20/20	2.921
実施例6	HNA/TPA/HQ=60/20/20	3.373

HNA: 6-アセトキシ-2-ナフトエ酸

TPA: テレフタル酸

APO: 4-アセトキシアセトアニリド

HQ: ハイドロキノンジアセテート

PDA: N, N'-ジアセチル-p-フェニレンジアミン

HBA: 4-アセトキシ安息香酸

ポリマーを合成した。但し、重合温度340℃、減圧度0.3~0.4 mmHgでの反応時間を適宜変化させ第1表に記載の対数粘度のポリマーを得た。次いで、実施例1と同様にしてポリマーの溶解状態における偏光透過光量を測定し、その結果にもとづいて紡糸温度を決定した。各ポリマーの最大透過光量値($T_m/T_p \times 100$ の値)、紡糸温度および紡糸速度における透過光量値($T_s/T_p \times 100$ の値)をそれぞれ第2表に示した。このようにして得られた繊維を第3表に記した条件で熱処理を施した。熱処理前後の繊維の物性値をそれぞれ表3に示した。

以下余白

第 2 表

	$T_m/T_p \times 100$	紡糸温度(℃)	$T_s/T_p \times 100$
実施例3	32	320	20
実施例4	28	320	18
実施例5	33	315	24
実施例6	41	310	33

第 3 表

	熱処理条件	線度 (デニール)	繊維物性値		
			熱処理前	熱処理後	
			T	E	M
実施例3	窒素ガス流動下 290℃/1.75時間	6.1	8.7	1.2	550
実施例4	1mmHg圧力下 295℃/1.5時間	5.0	6.8	1.0	580
実施例5	窒素ガス流動下 280℃/1時間→ 290℃/0.5時間	4.9	7.1	1.1	570
実施例6	窒素ガス流動下 290℃/1.75時間	4.1	9.1	1.2	595

T: 破断強度 (g/デニール)

E: 破断伸度 (%)

M: 初期弾性率 (g/デニール)

比較例 1

特開昭57-172921号公報実施例1の方法に従ってポリマーを合成した。すなわち、実施例1で使用した300mlのフラスコに、69g(0.3モル)の6-アセトキシ-2-ナフトエ酸、16.6g(0.10モル)のテレフタル酸、9.7g(0.050モル)の4-アセトキシアセトアニリド9.8g(0.051モル)のハイドロキノンジアセテートおよび0.2gの酢酸ナトリウムを仕込んだ。フラスコを真空にし、窒素で3回置換した。フラスコを窒素ガスのゆるやかな流れのもとで、加熱用バス中で250℃に加熱した。内容物が溶解し、不透明スラリーとなつたので攪拌を始めた。250℃で45分後に16mlの酢酸が留出した。温度を次いで280℃に上昇させた。280℃で更に45分間加熱をつづけたところ、25mlの酢酸が留出した。次いで温度を320℃に上昇させた。初期には発泡したが、徐々に消滅し、黄白色の不透明な溶解物となつた。320℃で45分保つた後に、27mlの酢酸が留出した。徐々に系内を真空にし、

温度を340℃にまで徐々に上昇させながら、0.4 mmHgで45分間保持した。次いで攪拌を停止し、窒素を導入し、実施例1と同様にしてポリマーを取り出して粉碎、洗浄、乾燥を行なった。このようにして得られたポリマーの対数粘度を測定したところ6.24 dl/gであつた。このポリマーの微小片を用いて、実施例1と同様にして、熔融状態における偏光透過度を測定した結果を第4図に示す。第4図からわかるように本ポリマーの最大透過光量値はわずか4であつた。なお、透過光量を測定した試料の厚さは28 μmであつた。次いで本ポリマーを紡糸温度330℃(透過光量値=2)で実施例1と同じ装置で紡糸した。本ポリマーの場合紡糸性が悪く、糸切れが頻発に生じ高速で巻き取ることが困難であり、巻き取り速度は高々120 m/分であつた。このようにして得られた繊維を乾燥窒素流通下、290℃で2時間弛緩状態で熱処理を施した。熱処理前後の繊維の物性値は次の通りであつた。

比較例2においては紡糸時に糸切れが頻発し、繊維を得ることは不可能であつた。

第 4 表

	組成およびモル比	対数粘度 (dl/g)
比較例2	HNA/TPA/APO=60/20/20	0.824
比較例3	HNA/TPA/APO/HQ=30/35/20/15	2.247

第 5 表

	Tm/Tp×100	紡糸温度	Ts/Tp×100
比較例2	46	310	37
比較例3	17	305	6

	熱処理前	熱処理後
粘度(デニール)	16.0	16.0
破断強度(g/デニール)	8.8	12.1
破断伸度(%)	1.2	2.7
初期弾性率(g/デニール)	560	554

比較例2～3

実施例1と同様にして第4表に記した組成のポリマーを合成した。但し、重合温度340℃、減圧度0.3～0.4 mmHgでの反応時間を適宜変化させ第4表に記載の対数粘度のポリマーを得た。次いで実施例1と同様にしてポリマーの熔融状態における偏光透過光量を測定し、その結果にもとづいて紡糸温度を決定した。各ポリマーの最大透過光量値(Tm/Tp×100の値)、紡糸温度および紡糸温度における透過光量値(Ts/Tp×100の値)をそれぞれ第5表に示した。このようにして得られた繊維を第6表に記した条件で熱処理を施した。熱処理前後の繊維の物性値をそれぞれ表6に示した。なお表中の略号は前記第1～3表と同じである。

表 6

	繊維物性値	熱処理後		
		T	E	M
粘度(デニール)	—	—	—	—
熱処理条件	—	—	—	—
	比較例2	比較例3	比較例2	比較例3

〔発明の効果〕

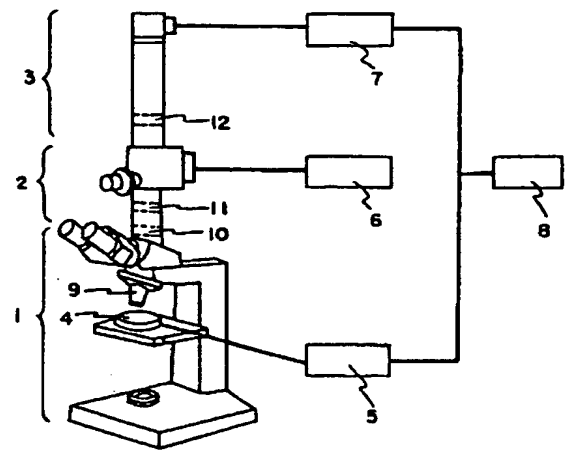
本発明に従えば粘糸性が良好で、かつ比較的短時間の熱処理によつても充分な強度を有する繊維の製造法が提供される。

4. 図面の簡単な説明

第1図はポリマーの偏光顕微鏡による透過光量の測定のための装置の略図である。第2～4図は第1図の装置により測定されたポリマーの強度に対する透過光量の関係を示す図である。第2図及び第3図は本発明の実施例を示し、第4図は比較例を示す。

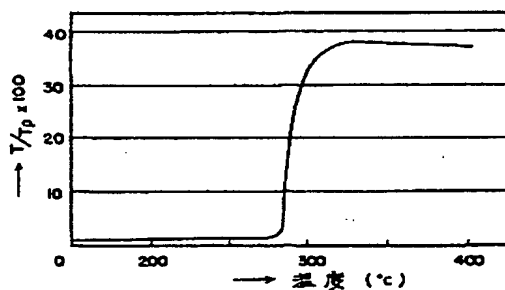
特許出願人 株式会社 クラレ
代理人 弁理士 本多 堅

第 1 図

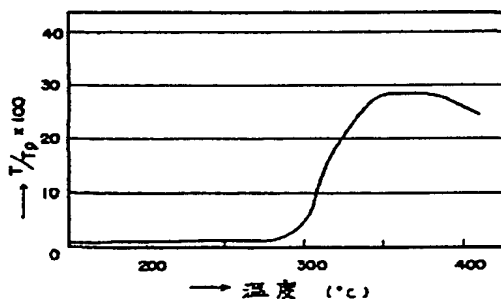


- | | | |
|--------------|----------------|-----------|
| 1. 偏光顕微鏡 | 2. 写真撮影装置 | 3. 光電子増倍管 |
| 4. 顕微鏡用加熱装置 | 5. 顕微鏡用加熱電源制御器 | |
| 6. 写真撮影装置制御器 | 7. 光電子増倍管検出器 | |
| 8. X-Y 記録計 | 9. 対物レンズ | |
| 10. 測光鏡り | 11. 投影レンズ | 12. フィルター |

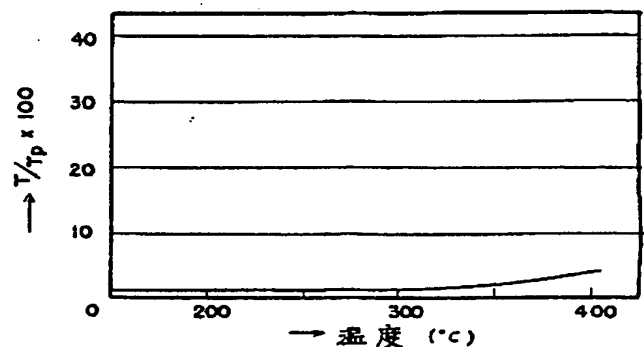
第 2 図



第 3 図



第 4 図



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.